

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平1-126389

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 平成1年(1989)5月18日  
C 09 J 7/02 103 F-8018-4H  
C 07 F 7/02 A-6944-4J 審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)  
C 09 J 7/02 JKV

⑮ 発明の名称 剥離性処理剤

⑯ 特 願 昭62-283085

⑰ 出 願 昭62(1987)11月11日

⑱ 発 明 者 花 田 和 行 埼玉県北葛飾郡鷺宮町桜田3丁目7-2  
⑱ 発 明 者 美 細 津 岩 雄 埼玉県上尾市富士見2-5-2  
⑱ 発 明 者 柏 村 雅 司 東京都北区浮間4-18-13  
⑱ 発 明 者 後 藤 知 子 埼玉県川口市西青木4-4-33  
⑱ 発 明 者 栗 山 勝 美 埼玉県越谷市下間久里1135-1  
⑲ 出 願 人 大日精化工業株式会社 東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号  
⑲ 出 願 人 浮間合成株式会社 東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号  
⑳ 代 理 人 弁理士 吉田 勝広

明 細 書

1. 発明の名称

剥離性処理剤

2. 特許請求の範囲

(1) 主鎖にシロキサンセグメントを有する樹脂を含有することを特徴とする剥離性処理剤。

(2) 樹脂がポリウレタン系樹脂、ポリウレア系樹脂、ポリアミド系樹脂及びポリエステル系樹脂からなる群から選ばれる特許請求の範囲第(1)項に記載の剥離性処理剤。

(3) 更に剥離性物質を含有する特許請求の範囲第(1)項に記載の剥離性処理剤。

(4) 有機溶剤溶液である特許請求の範囲第(1)項に記載の剥離性処理剤。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は剥離性処理剤に関し、更に詳しくは、粘着テープ、粘着ラベル、粘着シート等の如く粘着剤を用いた製品において、粘着面に重なって接

するテープ等の基材裏面や、剥離紙の表面を剥離性にする事ができる剥離性処理剤に関する。

(従来の技術)

従来、上記目的に使用される剥離剤としては、長鎖アルキル基を結合したアクリル酸系、ポリエステル系、ポリアミド系等の如き高分子化合物とオルガノポリシロキサン系化合物が知られており、粘着テープや粘着シートの背面又は剥離紙の表面に剥離面を形成するために使用されている。これらのうちでは、オルガノポリシロキサン系化合物が剥離性及び残留接着性等の特性に優れている。

(発明が解決しようとしている問題点)

従来のオルガノポリシロキサン系化合物は上記特性を有するものの剥離力が適度でなく、又、基材に塗工時に高温焼付を必要とするため、熱可塑性の基材フィルムには使用できないという問題があった。又、基材によっては基材に対する密着性が不十分であり、多種類の基材には利用できないという欠点があった。

又、剥離性ポリシロキサン化合物は臨界面張力が小さいために、その剥離面に筆記することができず、又、剥離面に感圧型或いは感熱型の粘着剤を塗布するときしばしばはじき現象を生じ、良好な塗布面を形成できないという問題があった。

従って、本発明の目的は、低温焼付が可能で熱可塑性樹脂フィルム等にも適用可能な剥離性処理剤を提供することである。

又、本発明の別の目的は、基材に対する選択性がなく、いずれの基材に対しても剥離面を形成できる剥離性処理剤を提供することである。

更に本発明の別の目的は、表面に水性インキや油性インキで筆記可能な剥離面を形成することができる剥離性処理剤を提供することである。

(問題点を解決するための手段)

上記目的は以下の本発明によって達成される。

すなわち、本発明は、主鎖にシロキサンセグメントを有する樹脂を含有することを特徴とする剥離性処理剤である。

(2) 反応性基が水酸基又はカルボキシル基である場合に、その水酸基又はカルボキシル基を利用し、多価カルボン酸又は多価アルコールと縮重合して得られるポリエステル系樹脂。

(3) 反応性基が水酸基である場合に、その水酸基を利用し、有機ポリイソシアネートと付加重合して得られるポリウレタン系樹脂。

(4) 反応性基がアミノ基である場合に、そのアミノ基を利用し、有機ポリイソシアネートと付加重合して得られるポリウレア系樹脂。

(5) 反応性基がアミノ基であるものと、反応性基が水酸基であるものとを併用し、これに有機ポリイソシアネートと付加重合して得られるポリウレタンポリウレア系樹脂。

上記各種樹脂の合成に使用される反応性ポリシロキサン化合物としては、従来公知の化合物がいずれも使用できるが、例えば、好ましい例としては次の如き化合物が挙げられる。

(作 用)

主鎖にシロキサンセグメントを有する樹脂を用いることにより、低温焼付可能で基材に対する選択性がなく、且つペン等で筆記可能で適度な剥離力を有する剥離面を形成することができる。

(好ましい実施態様)

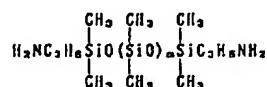
次に好ましい実施態様を挙げて本発明を更に詳しく説明する。

本発明で使用するシロキサンセグメントを有する樹脂とは、分子中に2個以上の反応性基、例えば、アミノ基、エポキシ基、水酸基、メルカプト基、カルボキシル基等を有するシロキサン化合物をモノマーの一種として用いて、他のモノマーと共に共重合することによって得られるものである。

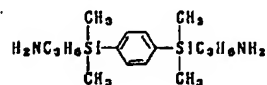
例えば、具体的には次の如き樹脂が好ましく使用される。

(1) 反応性基がアミノ基である場合に、そのアミノ基を利用し、多価カルボン酸と縮重合して得られるポリアミド系樹脂。

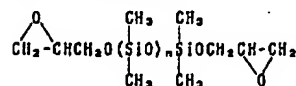
(1) アミノ変性シリコーンオイル



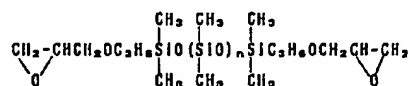
(n=0 乃至 200)



(2) エポキシ変性シリコーンオイル

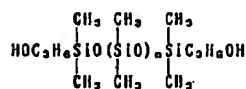


(n=1乃至200)

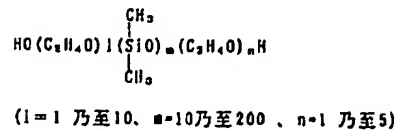
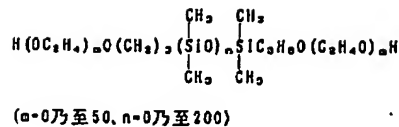


(n=1乃至200)

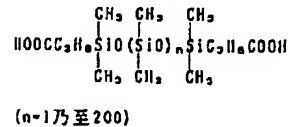
(3) アルコール変性シリコーンオイル



(n=1乃至200)



## (4) カルボキシル変性シリコンオイル



以上の如き反応性基を有するポリシロキサン化合物は、本発明において好ましい化合物の例示であって、本発明はこれらの例示に限定されるものではなく、上述の例示の化合物及びその他の化合物は、現在市販されており、市場から容易に入手し得るものであり、いずれも本発明において使用できるものである。

更に上記の様な反応性化合物と後記の様なポリ

系樹脂を代表例として更に詳しく説明する。

シロキサンセグメントを主鎖中に有するポリウレタン系樹脂は、ポリオール、ポリイソシアネート及び鎖伸長剤を反応させてポリウレタン系樹脂を調製する際に、好ましくはポリオール又は鎖伸長剤の全部又は1部として前述のような反応性ポリシロキサン化合物を用いることによって得られるものである。

ポリオールとしては、従来公知のポリウレタン用ポリオールはいずれも使用でき、例えば、好ましいものとして末端基が水酸基であり、分子量が300乃至4,000の

ポリエチレンアジベート、

ポリエチレンプロピレンアジベート、

ポリエチレンブチレンアジベート、

ポリジエチレンアジベート、

ポリブチレンアジベート、

ポリエチレンサクシネート、

ポリブチレンサクシネート、

ポリエチレンセバケート、

イソシアネートとを、ポリシロキサン系化合物の反応性基又はポリイソシアネート基のイソシアネート基の少なくとも一方が残るように反応させて得られる中間体、例えば、2官能のポリシロキサン化合物と多官能のポリイソシアネートをイソシアネート基リッチで反応させたもの、或いは逆にポリシロキサン化合物の反応性基をリッチにして反応させて得られる中間体も同様に使用できる。

更にポリシロキサン化合物の反応性基が水酸基、アミノ基、カルボキシル基、エポキシ基等である場合には後述のポリオール、鎖伸長剤或いは多価カルボン酸や多価アミンと反応させて得られるポリエステルポリオール、ポリアミドポリアミン、ポリエーテルポリオール等も同様にして使用することができる。

以上の如きポリシロキサン結合を有する各種の樹脂のうち、本発明において特に好ましいものは、上記の(3)乃至(5)のポリウレタン系樹脂及び/又はポリウレア系樹脂であり、ポリウレタン

ポリブチレンセバケート、

ポリテトラメチレンエーテルグリコール、

ポリ-ε-カプロラクトンジオール、

ポリヘキサメチレンアジベート、

カーボネートポリオール、

ポリプロピレングリコール等、及び上記ポリオール中に適当な量のポリオキシエチレン鎖を含有するものが挙げられる。

有機ポリイソシアネートとしては、従来公知のいずれのものも使用できるが、例えば、好ましいものとして、

4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、

水添加MDI、

イソホロンジイソシアネート、

1,3-キシリレンジイソシアネート、

1,4-キシリレンジイソシアネート、

2,4-トリレンジイソシアネート、

2,6-トリレンジイソシアネート、

1,5-ナフタレンジイソシアネート、

m-フェニレンジイソシアネート、  
p-フェニレンジイソシアネート等があり、  
或いはこれらの有機ポリイソシアネートと低分子  
量のポリオールやポリアミンとを末端イソシア  
ネートとなるように反応させて得られるウレタン  
プレポリマー等も当然使用することができる。

引伸長剤としては、従来公知のいずれのものも  
使用できるが、例えば、好ましいものとしては、

エチレングリコール、

プロピレングリコール、

ジエチレングリコール、

1, 4-ブタンジオール、

1, 6-ヘキサンジオール、

エチレンジアミン、

1, 2-プロピレンジアミン、

トリメチレンジアミン、

テトラメチレンジアミン、

ヘキサメチレンジアミン、

デカメチレンジアミン、

デカメチレンジアミン、

25万のものである。

以上の如きポリシロキサンセグメント含有ポリ  
ウレタン系樹脂は、従来公知の製造方法によって  
容易に得ることができる。これらのポリウレタン  
系樹脂は、無溶剤で調製してもよいし、有機溶剤  
中で調製したものでもよいが、工程的には剥離性  
処理剤を調製すべき有機溶剤中で調製することに  
より、そのまま剥離性処理剤の調製に利用できる  
ので有利である。

このような有機溶剤として好ましいものは、メ  
チルエチルケトン、メチル-n-プロピルケト  
ン、メチルイソブチルケトン、ジエチルケトン、  
ギ酸メチル、ギ酸エチル、ギ酸プロピル、酢酸メ  
チル、酢酸エチル、酢酸ブチル等であり、又、ア  
セトン、シクロヘキサン、テトラヒドロフラン、  
ジオキサン、メタノール、エタノール、イソプロ  
ピルアルコール、ブタノール、トルエン、キシレ  
ン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシ  
ド、パークロルエチレン、トリクロルエチレン、  
メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、セロソル

ブチルセロソルブ、

m-キシリレンジアミン、

ヒドラジン、

水等がある。

上述の如き材料から得られるポリシロキサンセ  
グメントを主鎖に含有ポリウレタン系樹脂は、い  
ずれも本発明において使用できるが、好ましいも  
のは、ポリシロキサンセグメントが樹脂中で約  
0.2乃至70重量%を占めるものであり、ポリ  
シロキサンセグメントが約0.2重量%未満では  
本発明の所期の目的達成が不十分となり、又、約  
70重量%を超える量では基材に対する接着性等  
の低下等の問題が生じて好ましくない。

尚、ポリウレタン系樹脂及びポリウレタンポリウ  
レタン系樹脂は、上記においてポリオールの全部又  
は1部に代えてポリアミンを用いるか、又は反応  
性ポリシロキサンとしてポリシロキサンポリアミ  
ンを用いることによって同様に得られる。

又、好ましいものは分子量が2万乃至50万の  
ものであり、最も好ましいものは分子量2乃至

25万のものである。以上の有機溶剤は  
勿論混合有機溶剤としても使用することができ  
る。

このような有機溶剤中でポリウレタン系樹脂を  
調製することによりポリシロキサンセグメントを  
有するポリウレタン系樹脂溶液が得られるが、そ  
の固形分は同一又は他溶剤の添加或いは除去によ  
り約5乃至60重量%の範囲とするのが好都合で  
ある。尚、本発明においては上記ポリウレタン系  
樹脂が有機溶剤中に十分溶解したものでもよい  
し、部分的或いは全面的に析出した状態の分散液  
でもよい（以下単に溶液という）。

上記のポリウレタン樹脂溶液はそれ自体で本発  
明の剥離性処理剤であり、そのまま使用できると  
ともに、更に種々の添加剤、例えば、着色剤、架  
橋剤、安定剤、充填剤等の如く公知の添加剤を任  
意に添加することができる。

特に添加剤の1種として従来公知の離型性物  
質、例えば、木粉、タルク、シリカ、窒化ホウ  
素、アルミナ、ポリエチレン樹脂粉末、ベンゾグ

アナミン樹脂粉末、シリコーン樹脂粉末、メラミン樹脂粉末、フッ素樹脂粉末、フェノール樹脂粉末等を前記シロキサンセグメント含有樹脂１００重量部当たり０及び２００重量部の範囲で添加することができる。

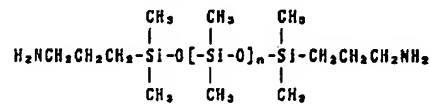
更に添加剤としては一般の熱可塑性や熱硬化性の樹脂も併用することができる。

### （效 果）

以上の如き本発明によれば、主鎖にシロキサンセグメントを有する樹脂を用いることにより、低温焼付可能で基材に対する選択性がなく、且つペン等で筆記可能で適度な剥離力を有する剥離面を形成することができる。

次に実施例及び比較例を挙げて本発明を具体的に説明する。尚、文中 $\mu$ 又は $\%$ とあるのは特に断りの無い限り重量基準である。

### 実施例 1 (ポリウレア樹脂の合成)



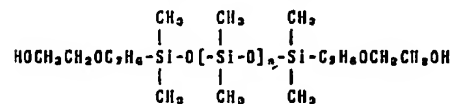
### 実施例 2 (ポリウレア樹脂の合成)

実施例 1 におけるポリシロキサンジアミンであって、平均分子量が約 1,000 のもの 150 部を、ジメチルホルムアミド 100 部とメチルエチルケトン 150 部とからなる混合有機溶剤に加え、又、39 部の水添加 MDI を 100 部のメチルエチルケトンに加えたものを使用し、他は実施例 1 と同様にしてポリウレア樹脂溶液を得た。

この溶液の固形分は35%であり、10,000 cps (25℃)の粘度を有していた。

この溶液から形成したフィルムの破断強度 (kg/cm<sup>2</sup>) は 210 で、破断伸度 (%) は 650 で、且つ軟化点は 150℃以上であった。

### 実施例 3 (ポリウレタン樹脂の合成)



( $n$  は平均分子量が 3,200 になる数値である)

上記式で表わされ、且つ平均分子量が約 3,200であるポリジメチルシロキサンジオー

( $n$  は平均分子量が 2,680 になる数値である)

上記式のジメチルポリシロキサジアミン（平均分子量 3,880）150 部及び 1, 3-プロピレニアミン 10 部をジメチルホルムアミド 250 部中加入し、この混合液をかきまぜ機、還流冷却器、滴下ロート、ガス導入管を備えた反応器に仕込む。内容物を外部から冷却して内温を 0 乃至 -5℃とし、この温度を保ちながらガス導入管を通して炭酸ガスを通し続ける。

次に15部の水添加MDIを65部のジメチルホルムアミドに溶解した溶液を滴下ロートを通して反応器中に滴下して反応させた。滴下終了後、次第に内温を上昇させ、50℃に達したところで1時間50℃でかきまぜ続けた。

得られたポリウレア樹脂溶液は、固形分が35%であり、15,000 cps (25℃)の粘度を有していた。

この溶液から形成したフィルムの破断強度 (Kg/cm<sup>2</sup>) は 450 で、破断伸度 (%) は 550 で、且つ軟化点は 150 °C 以上であった。

ル１５０部及び１，４－ブタンジオール１０部を、２００部のメチルエチルケトンと５０部のジメチルホルムアミドからなる混含有機溶剤に加え、又、４０部の水添加ＭＤＩをメチルエチルケトンに溶解させた溶液を使用し、他は実施例１と同様にしてシロキサン結合を有するポリウレタン樹脂溶液を得た。

この溶液の固形分は35%であり、14,700 cps (25℃)の粘度を有していた。

この溶液から形成したフィルムの破断強度 (Kg/cm<sup>2</sup>) は 200℃で、破断伸度 (%) は 560℃で、且つ軟化点は 100℃以下であった。

#### 実施例 4 (ポリウレタン樹脂の合成)

実施例 3 と同構造であるが、平均分子量が約 1,000 のポリジメチルシロキサジオール 150 部を 250 部のメチルエチルケトンに溶解し、又、39 部の水添加 MDI を 100 部のメチルエチルケトンに溶解し、他は実施例 1 と同様にしてシロキサン結合を有するポリウレタン樹脂を得た。

この溶液の固形分は35%であり、11,600 cps (25℃)の粘度を有していた。

この溶液から形成したフィルムの破断強度 (Kg/cm<sup>2</sup>) は90℃で、破断伸び (%) は700℃で、且つ軟化点は100℃以下であった。

#### 比較例1 (従来公知のポリウレタン樹脂の合成)

平均分子量が約2,000のポリブチレンアジベート150部と1,4-ブタンジオール10部とを120部のメチルエチルケトンと130部のジメチルホルムアミドとからなる混合有機溶剤中に溶解し、又、47部の水添加MDIを135部のメチルエチルケトンに溶解し、他は実施例1と同様にしてポリウレタン樹脂溶液を得た。

この溶液の固形分は35%であり、14,500 cps (25℃)の粘度を有していた。

この溶液から形成したフィルムの破断強度 (Kg/cm<sup>2</sup>) は250℃で、破断伸び (%) は500℃で、且つ軟化点は100℃以下であった。

#### 比較例2

信越化学工業製、ポリシロキサン樹脂 (商品

名: KS-841) 100部とこれに付随する解媒 (商品名: PL-7) 1部とをトルエン1,000部に溶解し、ポリシロキサン樹脂の塗布液とした。

#### 実施例5乃至8及び比較例3乃至4

下記の剥離性処理剤を100%モジュラス60 Kg/cm<sup>2</sup>で厚み50μmのポリ塩化ビニルフィルムの片面に、固形分0.6g/cm<sup>2</sup>の塗布量となるように均一に塗布し、60℃で30秒間加熱乾燥して剥離性被膜層を有する試料を作成した。尚、温度を高温 (100℃以上) にするとポリ塩化ビニルフィルムが軟化してフィルムとしての形状を保てなかった。

このように作製した塗布基材上に幅20mmのアクリル系粘着テープ (積水化学製) を自重2Kgのゴムローラにて圧着し、常温 (20℃、湿度52%) で1日後と高温 (40℃、湿度90%以上) で3日放置後の剥離力、残留接着力、残留接着力保持率、剥離性被膜層の脱落性及びマジックインクによる筆記性について測定し下記第1表にその結果を示した。

#### 実施例5

実施例1の樹脂溶液	100部
メチルエチルケトン	250部

#### 実施例6

実施例2の樹脂溶液	100部
フッ素樹脂粉末 (ダイキン工業: ルプロン L-2)	5部
メチルエチルケトン	250部

#### 実施例7

実施例3の樹脂溶液	100部
コロネート L (トリメチロールプロパンとTDIの付加物)	2部
メチルエチルケトン	250部

#### 実施例8

実施例4の樹脂溶液	100部
コロネート L	2部
シリコン樹脂粉末 (東芝シリコン、トスパール 120)	5部
メチルエチルケトン	250部

#### 比較例3

比較例1の樹脂溶液	100部
シリコンオイル (SH-200、東レシリコン)	5部
メチルエチルケトン	250部

#### 比較例4

比較例2の樹脂溶液	100部
-----------	------

各評価は下記に従って行った。

剥離力: 剥離性被膜層に幅20mmの粘着テープを貼り付け、40℃で20g/cm<sup>2</sup>荷重の条件で24時間保存した後、300mm/分の速度で180°の角度で引っ張り、剥離するのに要する力 (g) を測定した (20℃)。

残留接着力: 前記剥離力測定後の粘着テープをステンレス板 #280 に貼着し、2Kgのテーパーローラに一往復かけ、30分後に300mm/分の速度で180°の角度で引っ張り、剥離するのに要する力 (g) を測定した (20℃)。

残留接着力保持率；剥離抵抗に供しなかった清  
 浄な粘着テープをステンレス板并  
 280に附着し、ステンレス板に対  
 する接着力(320g/20mm)を100  
 %とした場合の残留接着力の%を示  
 している。

脱落性；剥離性被膜層に50g/cm<sup>2</sup>の荷  
 重でガーゼを一往復させた後の試料  
 に対しての剥離性被膜層の脱落性テ  
 ストを行う。

マジックインクによる筆記性；剥離性被膜層に市  
 販の油性マジックインキで字を書  
 き、筆記の際のインクのはじきの有  
 無を調べた。

表 1

	実施例		
	5	6	7
<u>剥離力 (g/20mm)</u>			
常温 1日後 (20℃, 52%)	23	18	35
高温 3日後 (40℃, 90%以上)	25	23	38
<u>残留接着力 (g/20mm)</u>			
常温 1日後 (20℃, 52%)	305	311	292
高温 3日後 (40℃, 90%以上)	291	305	280
<u>残留接着力保持率 (%)</u>			
常温 1日後 (20℃, 52%)	95	97	91
高温 3日後 (40℃, 90%以上)	91	95	87
<u>脱落性</u>			
常温 1日後 (20℃, 52%)	○	○	○
<u>マジックインクによる筆記性</u>			
常温 1日後 (20℃, 52%)	○	○	○

表 2

	比較例		
	8	3	4
<u>剥離力 (g/20mm)</u>			
常温 1日後 (20℃, 52%)	25	45	20
高温 3日後 (40℃, 90%以上)	27	22	12
<u>残留接着力 (g/20mm)</u>			
常温 1日後 (20℃, 52%)	308	221	208
高温 3日後 (40℃, 90%以上)	297	188	154
<u>残留接着力保持率 (%)</u>			
常温 1日後 (20℃, 52%)	96	69	85
高温 3日後 (40℃, 90%以上)	93	82	48
<u>脱落性</u>			
常温 1日後 (20℃, 52%)	○	×	×
<u>マジックインクによる筆記性</u>			
常温 1日後 (20℃, 52%)	○	×	×

特許出願人 大日精化工業株式会社 (他1名)

代理人 弁理士 吉田 勝 広